

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-110401

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

G02B 1/04  
G02B 1/11

(21)Application number : 06-244303

(71)Applicant : SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1994

(72)Inventor : KISHIMOTO ATSUSHI

**(54) TRANSPARENT HIGH REFRACTIVE INDEX FILM AND TRANSPARENT LAMINATED BODY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a high refractive index film and a transparent laminated body which can be used as an antireflection film by coating layers on plastic optical parts, and to obtain high refractive index and high antireflection effect.

**CONSTITUTION:** The film consists of an org. polymer containing at least one kind of metal compd. particles of metal oxides, metal hydrates, or metal hydroxides. The refractive index of the metal compd. particles is controlled to 1.70 to 2.70.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-110401

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/04 1/11			G 0 2 B 1/ 10	A
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)				

(21)出願番号 特願平6-244303

(22)出願日 平成6年(1994)10月7日

(71)出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社

東京都千代田区神田美土代町1番地

(72)発明者 岸本 淳

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ  
メント株式会社新材料事業部内

(74)代理人 弁理士 土橋 皓

(54)【発明の名称】 透明高屈折率皮膜及び透明積層体

(57)【要約】

【目的】 プラスチック光学部品上に多層コートして反射防止膜として利用可能にする高屈折率皮膜及び透明積層体に関し、屈折率1.65以上の高い反射防止効果を有することができるようにすることを目的とする。

【構成】 金属酸化物、金属水和物、または金属水酸化物の少なくとも1つの金属化合物微粒子を含む有機ポリマーからなり、前記金属化合物微粒子の屈折率が1.70～2.70となるように構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物、金属水和物、または金属水酸化物の少なくとも1つの金属化合物微粒子を含む有機ポリマーからなり、前記金属化合物微粒子の屈折率が1.70～2.70であることを特徴とする透明高屈折率皮膜。

【請求項2】 前記金属化合物微粒子がジルコニウム、チタニウム、または亜鉛より選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載の透明高屈折率皮膜。

【請求項3】 前記透明高屈折率皮膜の屈折率が1.65～2.31であり、膜厚が100～5000nmであり、かつ膜組成成分として前記金属化合物微粒子を5～65体積%含む有機ポリマーからなることを特徴とする請求項1または2記載の透明高屈折率皮膜。

【請求項4】 前記金属化合物微粒子が平均分散粒子径5～100nmに分散されたコーティング液組成物を塗布することにより形成されるヘイズ値5%以下であることを特徴とする請求項1、2、または3記載の透明高屈折率皮膜。

【請求項5】 透明性基材上に、請求項3または4記載の透明高屈折率皮膜と、この皮膜上に積層させた屈折率1.55以下の透明低屈折率皮膜との、二層構造を形成させた、反射防止皮膜として使用可能であることを特徴とする透明積層体。

【請求項6】 透明性基材上に、屈折率の異なる二層の請求項3または4記載の透明高屈折率皮膜と、これらの皮膜上に積層させた屈折率1.55以下の透明低屈折率皮膜とからなる、三層構造を形成させた、反射防止膜として使用可能であることを特徴とする透明積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プラスチック光学部品上に多層コートして反射防止膜として利用可能にする高屈折率皮膜及び透明積層体に関する。くわしくは、眼鏡用レンズ、カメラ用レンズ、ディスプレイ用フィルター等のプラスチック光学部品上に多層コートすることで反射防止膜として利用できる高屈折率膜、および、印刷、スピコート、ディップコート等のコーティング法を用いてプラスチック光学部品上に形成させた、一層もしくは二層の高屈折率皮膜と、その皮膜上の低屈折率皮膜から構成される、特に反射防止特性、生産性、耐摩耗性、耐薬品性、耐湿性及び密着性に優れた反射防止用透明積層体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 プラスチック部品は、極めて優れた透明性、耐衝撃性及び機械的強度を有し、かつ軽量であり、加工性が良く、染色も容易であることから、ガラスの代替品として近年大幅に需要が増えている。ガラス代替品として多用されている透明プラスチックには、熱可塑性のポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネイト、

ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリグリコール、ポリアセタール、3フッ化塩化エチレン等や、熱硬化性のポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート等がある。

【0003】 しかしながら、これらプラスチック基材を眼鏡用レンズ、カメラ用レンズ、ディスプレイ用フィルター等の光学部品に使用する場合、表面硬度が低く、傷つき易い欠点があるとともに、表面での反射光が強く、例えばディスプレイ用フィルターとして用いた時、反射像が強く現れ、写り込みによりディスプレイが見にくくなり、さらに解像度が低下するようになる。

【0004】 そこで、光学部品表面の反射防止のために、基材の屈折率と異なる屈折率を持つ材料を、基材表面に被膜形成させることが行われている。例えば、特開平4-55588号公報には、透明基材に無機酸化物微粒子と熱硬化性樹脂からなる屈折率1.47～1.65の高屈折率皮膜をコーティングし、その上に二酸化珪素の低屈折率皮膜を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法のいずれかの方法で積層させて反射防止膜を形成することが提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の技術においては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法でプラスチック皮膜を形成させる場合、プラスチック中に含まれる揮発成分（水分・残留モノマー等）のため高真空を保ちにくい、プラスチックの耐熱性が低いため加工温度を低く抑えなくてはならない、形成される皮膜の緻密性が低い、他のプラスチックとの密着性が十分でない、可撓性が劣る等の問題点があった。

【0006】 また、特開平4-55588号公報で高屈折率としている屈折率1.47～1.65では、次に述べるように、屈折率がまだ低く、反射防止効果が不十分である。すなわち膜数を2層にした時の反射光の最小値Rは各膜の厚さが $\lambda/4$ の時、（各記号を図1に示すように定義すると）次の式1より得られる。

## 【0007】

## 【数1】

$$R = \left[ \frac{n_2^2 - n_1^2 n_g}{n_2^2 + n_1^2 n_g} \right]^2 \Rightarrow \frac{n_1 l_1 = n_2 l_2 = \lambda/4}{n_2 = n_1 \sqrt{n_g}} \quad \dots \text{式1}$$

【0008】 真空蒸着法等で形成される二酸化珪素の屈折率（ $n_1$ ）は1.47になる。また基材として通常使われる透明性プラスチックの屈折率（ $n_g$ ）の範囲は、広く考えても1.43～1.65である。一方、反射率Rは、実用上1%以下にしないといけないと考えられているため、上記式1より求められる高屈折率皮膜の屈折率（ $n_2$ ）は、1.76～1.89程度は必要と考えられ、上記公報で提案されている1.47～1.65では不十分である。

【0009】 本発明は、従来の技術における前記問題点

を解消するためのものであり、そのための課題は、屈折率1.65以上の高い反射防止効果を有する透明高屈折率皮膜および透明積層体を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を達成できるようにするため、請求項1に係る透明高屈折率皮膜は、金属酸化物、金属水和物、または金属水酸化物の少なくとも1つの金属化合物微粒子を含む有機ポリマーからなり、前記金属化合物微粒子の屈折率が1.70~2.70であることを特徴とする。

【0011】また、請求項2に係る透明高屈折率皮膜は、前記金属化合物微粒子がジルコニウム、チタニウム、または亜鉛より選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする。

【0012】また、請求項3に係る透明高屈折率皮膜は、前記透明高屈折率皮膜の屈折率が1.65~2.31であり、膜厚が100~5000nmであり、かつ膜組成成分として前記金属化合物微粒子を5~65体積%含む有機ポリマーからなることを特徴とする。

【0013】また、請求項4に係る透明高屈折率皮膜は、前記金属化合物微粒子が平均分散粒子径5~100nmに分散されたコーティング液組成物を塗布することにより形成されるヘイズ値5%以下であることを特徴とする。

【0014】また、請求項5に係る透明積層体は、透明性基材上に、請求項3または4記載の透明高屈折率皮膜と、この皮膜上に積層させた屈折率1.55以下の透明低屈折率皮膜との、二層構造を形成させた、反射防止皮膜として使用可能であることを特徴とする。

【0015】また、請求項6に係る透明積層体は、透明性基材上に、屈折率の異なる二層の請求項3または4記載の透明高屈折率皮膜と、これらの皮膜上に積層させた屈折率1.55以下の透明低屈折率皮膜とからなる、三層構造を形成させた、反射防止膜として使用可能であることを特徴とする。

【0016】〔発明の具体的説明〕本発明は、金属酸化物、金属水和物、金属水酸化物などの金属化合物の微粒子を含む有機ポリマーからなる、屈折率1.65~2.31、ヘイズ値5%以下の透明高屈折率皮膜であり、また、図1または図2に示すように、基材表面に高屈折率皮膜をコーティングして形成された、十分な反射防止効果を有する透明積層体である。

【0017】ここで使用する金属化合物微粒子の屈折率(n)は1.70~2.7であり、好ましくは1.9~2.4である。金属化合物微粒子の屈折率が1.70より低いと、バインダー樹脂の屈折率は通常1.45~1.55であることより、このうち最も高い方の屈折率1.55のバインダー樹脂を使用した場合でも、屈折率1.70の金属化合物微粒子を後述する理由で定められる設計上限の65体積%にすることで形成される皮膜の

屈折率がようやく1.648にしかならず、1.70以下の屈折率の金属化合物微粒子では、十分な高屈折率皮膜を設計できない。

【0018】また、金属化合物微粒子で2.7より高い屈折率のものは、酸化鉄の2.75があるが、酸化鉄は黄色の発色が強く、可視光の透過率が著しく低下することより、無色で屈折率1.70以上の金属化合物として酸化チタン(ルチル型)の屈折率2.7を上限とし、酸化チタン(アナターゼ型・屈折率2.4)、酸化ジルコニウム(屈折率2.2)、または酸化亜鉛(屈折率1.9)が好ましい。

【0019】また、これらの金属酸化物は硬度が高いため、樹脂に添加することで樹脂の欠点である耐擦傷性、耐摩耗性を著しく改善できるなどの効果も期待できる。バインダーとして使用する有機ポリマーは、熱硬化型、自硬化型、溶剤蒸発硬化型、紫外線硬化型、電子線硬化型のアクリル、エポキシ、シリコーン、ウレタン、フッ素樹脂より選ばれた一種もしくは二種以上を混合して使用する。

【0020】この場合、バインダーとしての基材のプラスチックとなるべく同質の有機ポリマーを選択することで、基材に対し、より密着性が高く、可撓性がある透明高屈折率皮膜を形成することができる。

【0021】本発明の透明高屈折率皮膜の屈折率は1.65~2.31である。例えば二層膜の場合、屈折率の最も低い方の皮膜として、使用可能なMgF<sub>2</sub>(屈折率1.38)の蒸着膜を用い、又基材に実用上最も屈折率の低い方の3フッ化塩化エチレン(屈折率1.44)のフィルムを使用しても、前記式1より求められる高屈折率皮膜の屈折率は1.656になることより、屈折率1.65以下では高屈折率膜として不十分である。また、2.31以上の屈折率を引き出すことは実用上不可能である。

【0022】これらの特性を有する高屈折率皮膜を構成する成分として、金属化合物微粒子が被膜中に5~65体積%含まれることが必要である。すなわち5体積%以下では金属化合物微粒子を添加することによる皮膜の高屈折率化の効果がほとんど得られず、また、65体積%を超えると緻密な皮膜を形成することができなくなり、皮膜中に空気が混入するため、かえって皮膜の屈折率の低下及び耐衝撃性、耐湿性の低下などが問題になる。

【0023】そして、金属化合物微粒子としては、乾燥塗膜中の平均分散粒子径5~100nmで使用されるが、更に好ましくは10~40nmが良い。これをヘイズ値によってあらわすと、5%以下、好ましくは1%以下が良い。平均分散粒子径が100nmを超えると、可視光の散乱が増大し、乳白色となり、透明性が著しく低下する。また、分散粒子径5nm以下では、粒子の結晶性を保つことが難しくなり高屈折率を維持できない。このように平均分散粒子径を調整し、ヘイズ値が5%以

下、好ましくは1%以下とすると、金属化合物微粒子が含まれていても、光透過量を落とさず、明るさや解像度を見やすい範囲に維持できる。

【0024】このような乾燥塗膜は、金属化合物微粒子が分散されたコーティング液を基材上に塗布することによって得られるが、このようなコーティング液は、金属化合物微粒子を水および／または有機溶剤中に分散させたサスペンション、もしくはゾルゲル法を用いて作成したサスペンションとバインダー樹脂を混合させるか、初めから溶媒にバインダーを溶解させた中に金属化合物微粒子を分散させることによって得られる。

【0025】乾燥塗膜中の平均分散粒子径を5～100nmにするためには、コーティング液中の金属化合物微粒子の平均分散粒子径を5～100nmにしなければならない。コーティング液中の分散粒子径は、基材への塗布、乾燥のプロセスを経てもそのまま維持されて、乾燥塗膜中の平均分散粒子径となり、乾燥塗膜のヘイズ値が低い値に維持される。

【0026】また、本発明における透明高屈折率皮膜の膜厚(1)は100～5000nmが好ましい。反射防止を目的とした場合、可視光の最低波長400nmの1/4の100nm以下で使用することは意味がない。また、5000nmを越えると乾燥特性・密着性などが低下し、工業生産上、又、物性上好ましくない。

【0027】本発明における加工方法としては、印刷、スピコート、ディップコート等が使用できるため、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の真空状態を利用した加工方法に比べ、量産性、コストなどの点で優位にある。

【0028】このような高屈折率皮膜と、屈折率1.55以下の低屈折率皮膜とを組合せ、二層または三層構造の透明積層体を基材上に形成することで、基材表面の反射防止が可能になる。二層膜の場合、高屈折率皮膜の屈折率をより高くすることのメリットは、それに対応して\*

$$R = \left[ \frac{n_2^2 n_g - n_1^2 n_3^2}{n_2^2 n_g + n_1^2 n_3^2} \right]^2 \Rightarrow \begin{matrix} n_1 l_1 = n_2 l_2 = n_3 l_3 = \lambda/4 \\ n_1 n_3 = n_2 \sqrt{n_g} \end{matrix}$$

… 式2

【0033】N<sub>2</sub>膜の膜厚がλ/2の時、

【0034】

【数3】

$$R = \left[ \frac{n_3^2 - n_1^2 n_g}{n_3^2 + n_1^2 n_g} \right]^2 \Rightarrow \begin{matrix} n_1 l_1 = n_3 l_3 = \lambda/4 \\ n_2 l_2 = \lambda/2 \\ n_3 = n_1 \sqrt{n_g} \end{matrix}$$

… 式3

の関係式が成り立つ。

【0035】このことより、高屈折率皮膜N<sub>2</sub>の膜厚l<sub>2</sub>がλ/4の場合は、低屈折率皮膜N<sub>1</sub>の屈折率n<sub>1</sub>を1.55、基材の屈折率n<sub>g</sub>を1.43～1.65とするならば、屈折率比n<sub>2</sub>/n<sub>3</sub>=1.21～1.30以

\* 低屈折率皮膜の屈折率が相対的により高くても良くなるということであり、この意味で低屈折率皮膜の材料の選定の自由度が高くなるということである。現在、屈折率1.43以下の低屈折率皮膜を得るには、MgF<sub>2</sub>、3NaF・AlF<sub>3</sub>等を真空蒸着法で加工する必要があるが、この方法では生産性が低いため、コストが高くつく、皮膜の密着性が低い、可撓性が劣る等の問題がある。また、3NaF・AlF<sub>3</sub>は耐水、耐湿性が低い欠点もある。

10 【0029】本発明の方法により高屈折率皮膜の屈折率を1.65～2.31と高くすることで低屈折率皮膜の屈折率が1.55まで上げることができれば、3フッ化塩化エチレンなどのフッ素系樹脂、ポリアセタール樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、またゾルゲル法で作成されるSiO<sub>2</sub>等の広範な材料からの選択が可能になる。これらの低屈折率皮膜の形成には、印刷、スピコート法、ディップコート法等の真空環境を必要としない通常環境の加工方法が採用できるため、コスト、量産性等で大幅な改善がなされる。また、高屈折率皮膜と低屈折率膜皮膜に使用する樹脂成分として、同一もしくは同系の樹脂を使用できる可能性も高くなり、皮膜間の密着性を著しく向上させることができるというメリットも合わせて生じる。

20 【0030】耐擦傷性、耐摩耗性が必要の時は、最外層にくる低屈折率皮膜としてアクリル系、シリコン系、フッ素系の紫外線硬化型、電子線硬化型、熱硬化型樹脂より選ばれたハードコート樹脂を使用すれば良い。三層膜の場合、(各記号を図2に示すようにすると)N<sub>2</sub>膜の膜厚は大きく分けてλ/4、λ/2の二系統があり、屈折率の大きさはn<sub>2</sub>>n<sub>3</sub>>n<sub>1</sub>の順で設計される。

【0031】N<sub>2</sub>膜の膜厚がλ/4の時、

【0032】

【数2】

40 上で、Rが十分に小さい値となり、低反射率積層体の設計が可能となる。

【0036】したがって、本発明の高屈折率皮膜の屈折率1.65～2.31の最高値/最低値=1.40はこの条件を満たしている。

【0037】また、高屈折率皮膜N<sub>2</sub>の膜厚l<sub>2</sub>がλ/2の場合は、二層膜の屈折率n<sub>2</sub>と三層膜の屈折率n<sub>3</sub>とは同じレベルの屈折率を要求され、屈折率n<sub>3</sub>は1.85～1.99になる。このため、高屈折率皮膜の屈折率1.65～2.31中の1.85～1.99は屈折率n<sub>3</sub>の設計範囲として十分である。

50 【0038】本発明における透明高屈折率皮膜及び透明

積層体は、それ自体で実用上十分な性能を有しているが、さらに、性能を高めるため、真空蒸着法等で加工される膜を別の層として併用したり、三層以上の、より多層化することも可能である。

#### 【0039】

【発明の効果】以上のように本発明では、請求項1に係る透明高屈折率皮膜では、金属酸化物、金属水和物、金属水酸化物の少なくとも1つの金属化合物微粒子を含む有機ポリマーからなり、前記金属化合物微粒子の屈折率が1.70~2.70であることから、表面反射率が低くなり、実用上、十分な反射防止効果を発揮する透明皮膜が実現できる。このため、この透明高屈折率皮膜を更に低屈折率膜と組み合わせることによって、反射防止効果の優れた透明積層体を得ることができる。これらは密着性、可撓性、耐湿性、耐薬品性等で満足 of いく皮膜特性を有し、さらに、印刷法、スピンコート法、ディップコート法等で製造可能なため、加工性、量産性を向上させることができ、大幅なコスト低減ができる。したがって、実用的な低反射率光学部品を実現し、プラスチック製光学部品の用途を広げることができる。

【0040】また、請求項2に係る透明高屈折率皮膜は、前記金属化合物微粒子がジルコニウム、チタニウム、亜鉛より選ばれた少なくとも1つのものであるため、透明皮膜の屈折率を高め、低反射率光学部品を実現させることができる。

【0041】また、請求項3に係る透明高屈折率皮膜は、前記透明高屈折率皮膜の屈折率が1.65~2.31であり、膜厚が100~5000nmであり、かつ膜組成成分としての前記微粒子を5~65体積%含む有機ポリマーからなることから、視感領域における可視光の透過性の良い、\*30

#### (配合)

①微粒子酸化亜鉛(平均一次粒子径10nm)	20重量部
②ジオクチルスルホサクネート(界面活性剤)	9重量部
③熱硬化型シリコーン樹脂	9重量部
④酢酸エチル	70重量部

上記配合品をボールミルにて48時間分散させコーティング液を作成した。

【0047】得られたコーティング液中の酸化亜鉛微粒子の分散粒度分布を電気泳動光散乱光度計(大塚電子(株)製)で測定した。その結果を表1に示す。さら ※40

#### (配合)

①微粒子酸化ジルコニウム(平均一次粒子径8nm)	40重量部
②ジオクチルスルホサクネート(界面活性剤)	2重量部
③トルエン	58重量部

上記配合品をボールミルにて48時間分散させ、酸化ジルコニウムサスペンションを作成した。

【0049】得られたサスペンション中の酸化ジルコニウム粒子の分散粒度分布を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。得られたサスペンションに紫外線硬化型アクリル樹脂とベンゾフェノン(光硬化触

\*高屈折率の皮膜を実現し、低反射率プラスチック製光学部品を実現することができ、軽量、安価な光学部品を提供することができる。

【0042】また、請求項4に係る透明高屈折率皮膜は、前記微粒子が平均分散粒子径5~100nmに分散されたコーティング液組成物を塗布することにより形成されるヘイズ値5%以下であるため、金属化合物微粒子が混入されているにもかかわらず、視感領域における可視光の散乱を抑制し、透過線量を落とさずに済み、明るく、解像度の高い、見やすい光学部品を実現することができる。

【0043】また、請求項5に係る透明積層体は、透明性基材上に、請求項3記載の透明高屈折率皮膜と、この皮膜上に積層させた屈折率1.55以下の透明低屈折率皮膜との、二層構造を形成させて、反射防止皮膜として使用可能にしたことにより、視感領域における反射率を低減でき、実用上、十分な、反射防止効果を発揮する光学部品を提供することができる。

【0044】また、請求項6に係る透明積層体は、透明性基材上に、屈折率の異なる二層の請求項3記載の透明高屈折率皮膜と、これらの皮膜上に積層させた屈折率1.55以下の透明低屈折率皮膜とからなる、三層構造を形成させて、反射防止膜として使用可能にしたことにより、大幅に反射率を低減でき、優れた低反射率光学部品を提供することができる。

#### 【0045】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0046】〔実施例1〕

※に、上記コーティング液をTACフィルム(厚さ50μm)にバーコーターにて乾燥膜厚2μmになるように塗布し、90℃×20分で熱硬化させ、全光線透過率、ヘイズ、屈折率を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0048】〔実施例2〕

媒)を酸化ジルコニウム30体積%、樹脂69.3体積%、触媒0.7体積%になるように配合し、攪拌してコーティング液とし、これをTACフィルム(厚さ50μm)にバーコーターにて乾燥膜厚2μmになるように塗布し、紫外線を照射し、硬化させ、全光線透過率、ヘイズ、屈折率を測定した。その結果を表1に示す。

## 【0050】〔実施例3〕

## (配合)

①酸化チタニウム (平均一次粒子径15nm)	40重量部
②界面活性剤	2重量部
③トルエン	58重量部

上記配合品をボールミルにて48時間分散させ、酸化チタニウムのサスペンションを作成した。

【0051】得られたサスペンション中の酸化チタニウム粒子の分散粒度分布を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。得られたサスペンションに熱硬化型アクリル樹脂60体積%と酸化チタニウム40体積%になるように配合し、攪拌してコーティング液とし、これをTACフィルム(厚さ50 $\mu$ m)にバーコーターにて乾燥膜厚2 $\mu$ mになるように塗布し、90℃×20分で熱硬化させ、この塗布フィルムの光線透過率、ヘイズ、屈折率を測定した。その結果を表1に示す。

【0052】〔実施例4〕屈折率1.50のTACフィルム(厚さ50 $\mu$ m)上に紫外線硬化型アクリル樹脂(屈折率1.55のものを選択)を用いてN<sub>1</sub>膜を、そして実施例2で作成したコーティング液(配合を調整して屈折率1.90としたもの)を用いてN<sub>2</sub>膜を各乾燥膜厚が $\lambda/4$ になるようにバーコーターを使用して塗布形成し、紫外線を照射し硬化させ、この塗布フィルムの反射光曲線、視感反射光曲線、ヘイズを測定した。その結果をそれぞれ図3、図6及び表1に示す。特に、図6の視感反射光曲線では、人間の目の通常の視感領域である450~700nmにおける反射率が、実施例4は後述の比較例4に比して、非常に小さくなり、実用上十分な反射防止特性が得られている。

【0053】〔実施例5〕屈折率1.50のTACフィ\*30

## (配合)

①酸化亜鉛 (平均一次粒子径200nm)	20重量部
②界面活性剤	1重量部
③熱硬化型シリコーン樹脂	9重量部
④酢酸エチル	70重量部

上記配合品をボールミルにて48時間分散させコーティング液とした。

【0056】得られたコーティング液中の酸化亜鉛粒子の分散粒度分布を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。さらに、上記コーティング液をTA※40

## (配合)

①酸化ジルコニウム (平均一次粒子径150nm)	40重量部
②界面活性剤	2重量部
③トルエン	58重量部

上記配合品をボールミルにて48時間分散させ、酸化ジルコニウムのサスペンションを作成した。

【0058】得られたサスペンション中の酸化ジルコニウム粒子の分散粒度分布を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

【0059】得られたサスペンションに紫外線硬化型ア

\*ルム(厚さ50 $\mu$ m)上に紫外線硬化型アクリル樹脂(屈折率1.47のものを選択)を用いてN<sub>1</sub>膜を、そして実施例2で作成したコーティング液(配合を調整して屈折率2.14としたもの)を用いてN<sub>2</sub>膜を、更に実施例2で作成したコーティング液(配合を調整して屈折率1.75としたもの)を用いてN<sub>3</sub>膜を各々に乾燥膜厚が $\lambda/4$ になるようにバーコーターを使用して塗布形成し、紫外線を照射し硬化させ、この塗布フィルムの反射光曲線、ヘイズを測定した。その結果をそれぞれ図4および表1に示す。

【0054】〔実施例6〕屈折率1.50のTACフィルム(厚さ50 $\mu$ m)上に紫外線硬化型アクリル樹脂(屈折率1.47のものを選択)を用いてN<sub>1</sub>膜を、そして実施例2で作成したコーティング液(配合を調整して屈折率2.20にしたもの)を用いてN<sub>2</sub>膜を、更に実施例2で作成したコーティング液(配合を調整して屈折率1.80にしたもの)を用いてN<sub>3</sub>膜を、乾燥膜厚がN<sub>1</sub>とN<sub>3</sub>は $\lambda/4$ 、N<sub>2</sub>は $\lambda/2$ になるようにバーコーターを使用して塗布形成し、紫外線を照射して硬化させ、この塗布フィルムの反射光曲線、ヘイズを測定した。その結果をそれぞれ図5及び表1に示す。特に、図5の反射光曲線においては、全測定波長域において、後述の比較例6よりも極めて低い反射率を示している。

【0055】〔比較例1〕

※Cフィルム(厚さ50 $\mu$ m)にバーコーターにて乾燥膜厚2 $\mu$ mになるように塗布し、90℃×20分で熱硬化させ、この塗布フィルムの全光線透過率、ヘイズ、屈折率を測定した。その結果を表1に示す。

【0057】〔比較例2〕

クリル樹脂をベンゾフェノン(光硬化触媒)を酸化ジルコニウム30体積%、樹脂69.3体積%、触媒0.7体積%になるようにして配合し、コーティング液とし、TACフィルム(厚さ50 $\mu$ m)にバーコーターにて乾燥膜厚2 $\mu$ mになるように塗布し、紫外線を照射し硬化させ、この塗布フィルムの全光線透過率、ヘイズ、屈折

率を測定した。その結果を表1に示す。

(配合)

①酸化チタニウム (平均一次粒子径120nm)

②界面活性剤

③トルエン

40重量部

2重量部

58重量部

上記配合品をボールミルにて48時間分散させ、酸化ジルコニウムのサスペンションを作成した。

【0061】得られたサスペンション中の酸化チタニウム粒子の分散粒度分布を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

【0062】得られたサスペンションに熱硬化型アクリル樹脂60体積%と酸化チタニウム40体積%で配合し、コーティング液を作成し、これをTACフィルム(厚さ50 $\mu$ m)にバーコーターにて乾燥膜厚2 $\mu$ mになるように塗布し、90℃×20分で熱硬化させ、この塗布フィルムの光線透過率、ヘイズ、屈折率を測定した。その結果を表1に示す。

【0063】〔比較例4〕屈折率1.50のTACフィルム(厚さ50 $\mu$ m)上に紫外線硬化型アクリル樹脂(屈折率1.55のものを選択)を用いてN<sub>1</sub>膜を、又実施例2で作成したコーティング液(配合を調整して屈折率1.59としたもの)を用いてN<sub>2</sub>膜を各乾燥膜厚が $\lambda/4$ になるようにバーコーターを使用して塗布形成し、紫外線を照射し硬化させ、この塗布フィルムの反射光曲線、視感反射光曲線、ヘイズを測定した。その結果をそれぞれ図3、図6及び表1に示す。

【0064】〔比較例5〕屈折率1.50のTACフィ※

\* \* 【0060】〔比較例3〕

※ルム(厚さ50 $\mu$ m)上に紫外線硬化型アクリル樹脂

(屈折率1.47のものを選択)を用いてN<sub>1</sub>膜を、又実施例2で作成したコーティング液(屈折率1.59としたもの)を用いてN<sub>2</sub>膜を、更に実施例2で作成したコーティング液(配合を調整して屈折率1.55としたもの)を用いてN<sub>3</sub>膜を各乾燥膜厚が $\lambda/4$ になるようにバーコーターを使用して塗布形成し、紫外線を照射し硬化させ、この塗布フィルムの反射光曲線、ヘイズを測定した。その結果をそれぞれ図4および表1に示す。

【0065】〔比較例6〕屈折率1.50のTACフィルム(厚さ50 $\mu$ m)上に紫外線硬化型アクリル樹脂

(屈折率1.47のものを選択)を用いてN<sub>1</sub>膜を、又実施例2で作成したコーティング液(配合を調整して屈折率1.59としたもの)を用いてN<sub>2</sub>膜を、更に実施例2で作成したコーティング液(配合を調整して屈折率1.55としたもの)を用いてN<sub>3</sub>膜を乾燥膜厚が、N<sub>1</sub>とN<sub>3</sub>は $\lambda/4$ 、N<sub>2</sub>は $\lambda/2$ になるようにバーコーターを使用して塗布形成し、紫外線を照射し硬化させ、この塗布フィルムの反射光曲線、ヘイズを測定した。その結果をそれぞれ図5及び表1に示す。

【0066】

【表1】



	ヘイズ	全光線透過率 (%)	平均分散粒子径 (nm)	屈折率
TAC フィルム (50 $\mu$ m)	0.3	90	なし	1.50
実施例-1	0.4	89	11.5nm	1.68
実施例-2	0.4	88	9.4nm	1.80
実施例-3	2.1	87	17.8nm	2.10
実施例-4	0.4	95	N <sub>1</sub> 膜 なし	N <sub>1</sub> 膜1.55
			N <sub>2</sub> 膜 9.4nm	N <sub>2</sub> 膜1.80
実施例-5	0.4	95	N <sub>1</sub> 膜 なし	N <sub>1</sub> 膜1.47
			N <sub>2</sub> 膜 9.4nm	N <sub>2</sub> 膜2.14
			N <sub>3</sub> 膜 9.4nm	N <sub>3</sub> 膜1.75
実施例-6	0.7	95	N <sub>1</sub> 膜 なし	N <sub>1</sub> 膜1.47
			N <sub>2</sub> 膜 9.4nm	N <sub>2</sub> 膜2.20
			N <sub>3</sub> 膜 9.4nm	N <sub>3</sub> 膜1.80
比較例-1	10.5	88	250nm	1.62
比較例-2	13.5	84	165nm	1.70
比較例-3	25.0	62	148nm	1.97
比較例-4	0.4	92	N <sub>1</sub> 膜 なし	N <sub>1</sub> 膜1.55
			N <sub>2</sub> 膜 9.4nm	N <sub>2</sub> 膜1.57
比較例-5	0.4	93	N <sub>1</sub> 膜 なし	N <sub>1</sub> 膜1.47
			N <sub>2</sub> 膜 9.4nm	N <sub>2</sub> 膜1.59
			N <sub>3</sub> 膜 9.4nm	N <sub>3</sub> 膜1.55
比較例-6	0.4	91	N <sub>1</sub> 膜 なし	N <sub>1</sub> 膜1.47
			N <sub>2</sub> 膜 9.4nm	N <sub>2</sub> 膜1.59
			N <sub>3</sub> 膜 9.4nm	N <sub>3</sub> 膜1.55

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の二層膜の構造を示す縦断面説明図である。

【図 2】本発明の三層膜の構造を示す縦断面説明図である。

【図 3】本発明の実施例 4 および比較例 4 における反射光曲線を示すグラフである。

\* 【図 4】本発明の実施例 5 および比較例 5 における反射光曲線を示すグラフである。

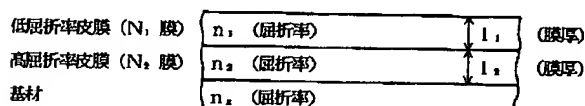
【図 5】本発明の実施例 6 および比較例 6 における反射光曲線を示すグラフである。

【図 6】本発明の実施例 5 および比較例 5 における視感反射光曲線を示すグラフである。

\* 40

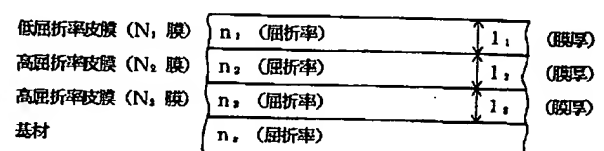
【図 1】

本発明の二層膜の構造を示す縦断面説明図



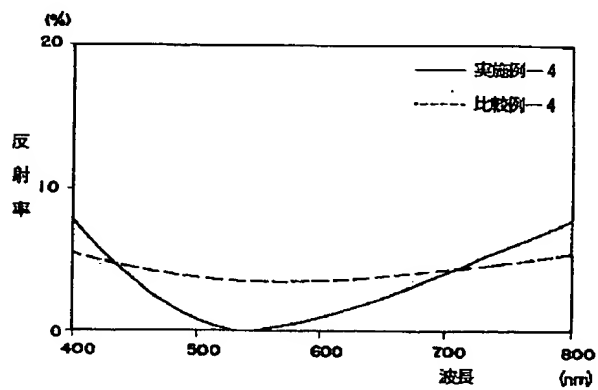
【図 2】

本発明の三層膜の構造を示す縦断面説明図



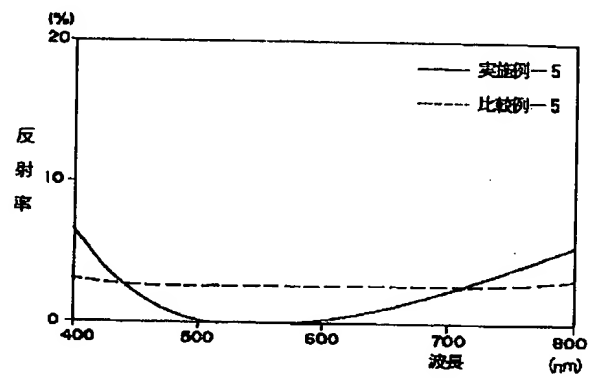
【図 3】

実施例 4 および比較例 4 における反射光曲線を示すグラフ



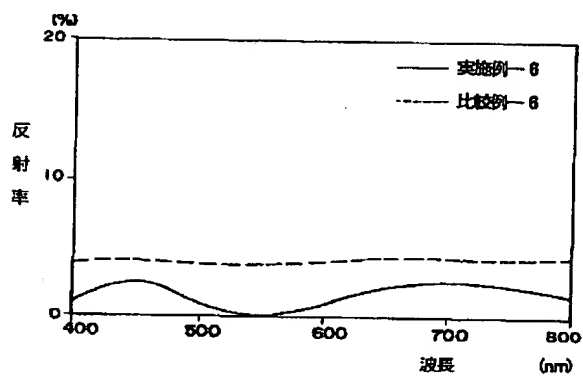
【図 4】

実施例 5 および比較例 5 における反射光曲線を示すグラフ



【図 5】

実施例 6 および比較例 6 における反射光曲線を示すグラフ



【図 6】

実施例 4 および比較例 4 における視感反射光曲線を示すグラフ

